Searching PAU

4

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-011949

(43)Date of publication of application: 15.01.2002

(51)Int.CI.

B41M 5/155

(21)Application number: 2000-385683

(71)Applicant:

SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing:

19.12.2000

(72)Inventor:

IDA YOSHIMI

GYOTOKU NAMI

(30)Priority

Priority number: 2000125520

Priority date: 26.04.2000

Priority country: JP

(54) DEVELOPER COMPOSITION AND PRESSURE SENSITIVE RECORDING SHEET

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a developer composition, which has move favorable coating properties as compared with the conventional developer composition when applied on a pressure sensitive recording sheet as a coating fluid and is excellent in the printability (especially sizing properties) of the obtained pressure sensitive recording sheet and color developing properties. SOLUTION: This developer composition includes a sulfo-succinate type anionic surfactant (A), a non-ionic surfactant (B) and a developer (C).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-11949 (P2002-11949A)

(43)公開日 平成14年1月15日(2002.1.15)

(51) Int.Cl.7

識別記号

F I

テーマコート*(参考)

B41M 5/155

B 4 1 M 5/12

108 2H085

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 9 頁)

(21)出願番号	特顧2000-385683(P2000-385683)	(71)出顧人	000002288 三詳化成工業株式会社
(22)出顧日	平成12年12月19日(2000.12.19)	(72)発明者	京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 位田 好美
(31)優先権主張番号 (32)優先日 (33)優先権主張国	特顧2000-125520 (P2000-125520) 平成12年4月26日 (2000.4.26) 日本 (JP)	(72)発明者	京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内 行徳 奈美
		Fターム(参	京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内 考) 2HO85 BB26 CC05 DD40

(54) 【発明の名称】 顕色剤組成物および感圧記録用シート

(57)【要約】

【課題】 塗工液として感圧記録用シートに用いられた場合、従来の顕色剤組成物に比べ良好な塗工適性を有し、かつ得られた感圧記録シートの印刷適性(特にサイズ性)および発色性に優れる顕色剤組成物を提供する。 【解決手段】スルホコハク酸エステル型アニオン性界面活性剤(A)、ノニオン性界面活性剤(B)および顕色剤(C)を含有する顕色剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルホコハク酸エステル型アニオン性界 面活性剤(A)、ノニオン性界面活性剤(B)および顕 色剤(C)を含有する顕色剤組成物。

1

【請求項2】 (B)が、ポリオキシアルキレングリコ ール型ノニオン性界面活性剤である請求項 1 記載の顕色 剤組成物。

【請求項3】 (B)が、ポリオキシアルキレン高級脂 肪酸エステル型/またはポリオキシアルキレンアルキル エーテル型ノニオン性界面活性剤である請求項1または 10 請求項2記載の顕色剤組成物。

(B) が、ポリオキシエチレングリコー 【請求項4】 ルと高級脂肪酸のモノエステルおよび/またはジエステ ルである請求項1~3のいずれか記載の顕色剤組成物。

【請求項5】 (B) が、ポリオキシエチレンアルキル エーテルである請求項1~3のいずれか記載の顕色剤組 成物。

【請求項6】 (B)を構成するポリオキシエチレン基 の重量平均分子量が88~2,000である請求項1~ 5のいずれか記載の顕色剤組成物。

(A)/(B)の重量比が95~10/ 5~90である請求項1~6のいずれか記載の顕色剤組 成物。

【請求項8】 請求項1~7のいずれか記載の顕色剤組 成物からなる塗工液。

【請求項9】 請求項8記載の塗工液が自由落下垂直カ ーテンを形成し、該自由落下垂直カーテンを横切るよう に連続走行しているシートに塗布することを特徴とする 感圧記録用シートの製造方法。

【請求項10】 請求項1~8いずれか記載の顕色剤組 30 成物を含有する層がシート上に形成されてなる感圧記録 用シート。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は顕色剤組成物に関する、 さらに詳しくは感圧記録用シートに使用される顕色剤組 成物および感圧記録用シートに関する。

[0002]

【従来の技術】従来、感圧記録用の顕色剤組成物とし て、スルホコハク酸エステル型アニオン界面活性剤およ 40 び顕色剤(芳香族カルボン酸、無機固体酸など)を含有 する顕色剤組成物が知られている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の 顕色剤組成物からなる塗工液は、カーテンフローコター で所定量の顕色剤をシート状の支持体上に高速で均一に 塗布するには、スルホコハク酸エステル型アニオン活性 剤などの塗工適性向上剤を多く必要とする。そのため、 得られた感圧記録用シートの印刷時の印刷適性が不十分 になり、印刷インキがにじむなどの問題点があった。

[0004]

されるものが含まれる。

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題 を解決するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。 すなわち、本発明は、スルホコハク酸エステル型アニオ ン性界面活性剤(A)、ノニオン性界面活性剤(B)お よび顕色剤(C)を含有する顕色剤組成物、該顕色剤組 成物からなる塗工液、該塗工液を使用した感圧記録用シ ートの製造方法、並びに該顕色剤組成物を含有する層が シート状に形成されてなる感圧記録用シートである。 【0005】本発明におけるスルホコハク酸エステル型 アニオン性界面活性剤(A)は下記の一般式(1)で示

> $X_1 - CHCOOZ$ (1) X2-CHCOO (QO) nR

「式中、R は炭素数1~24の炭化水素基、Qは炭素 数2~4のアルキレン基、X1 および X1 は一方が水 素原子であり、一方が-SO, M, / 。 である。 Z は水素 原子、M_{1/} または- (QO) n R、M_{1/} は水素原子 またはm価のカチオン、nは0または1~50の整数で ある]

【0006】一般式(1)において、Rとしては炭素数 1~24の脂肪族炭化水素基[例えば直鎖または分岐ア ルキル基(メチル基、エチル基、nーおよびiープロピ ル基、n-および i ーブチル基、n-および i ーヘプチ ル基、2-エチルヘキシル基、n-およびi-オクチル 基、n-および i - ノニル基、n - および i - デシル 基、n-およびi-ウンデシル基、n-およびi-ドデ シル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル 基、ヘキサデシル基並びにエイコシル基など)、直鎖お よび分岐アルケニル基(アリル基、プロペニル基、1-および2-ブテニル基、1-ヘキセニル基、1-オクテ ニル基、1-デセニル基並びに1-ドデセニル基な ど)、シクロアルキル基(シクロペンチル基、シクロへ キシル基およびシクロヘプチル基など)など]、炭素数 6~24の芳香族炭化水素基[例えば、フェニル基、ア ルキルアリール基(o、mまたはp-メチルフェニル 基、m、p‐ジメチルフェニル基、o、o‐ジメチルフ ェニル基、o、mまたはp-エチルフェニル基、p-n - ブチルフェニル基、p-オクチルフェニル基およびp - ノニルフェニル基など)、アラルキル基(ベンジル基 およびフェネチル基など)、置換アラルキル基(o、m またはp-メチルベンジル基、p-n-ブチルフェネチ ル基など)、スチリルフェニル基(モノ、ジおよびトリ スチリルフェニル基など) およびベンジルフェニル基 (モノ、ジおよびトリベンジルフェニル基など) など] が挙げられる。これらのうち好ましくは炭素数6~18 の炭化水素基であり、さらに好ましくは炭素数6~16 の脂肪族炭化水素基である。

【0007】Qは炭素数2~4のアルキレン基であり、

トリウム塩である。

エチレン基、プロピレン基および1、2-ブチレン基な どが挙げられる。Qは酸素とともにオキシアルキレン基 を形成し、該オキシアルキレン基は複数個存在する場合 には同種のものでもよくまた異種のものでもよい。好ま しくはオキシエチレン基およびオキシプロピレン基、並 びにオキシエチレン基とオキシプロピレン基との併用 (ランダムまたはブロック付加)である。オキシエチレ ン基とオキシプロピレン基との併用の場合、重量%で5 0%以上がオキシエチレン基であることが好ましい。 [0008] n は 0 または $1\sim5$ 0 の整数であり、好ま 10 に、さらに酸触媒(p-トルエンスルホン酸、硫酸な しくは0または1~40、さらに好ましくは0、または $1\sim20$ 、特に好ましくは0または $1\sim10$ の整数であ る。

【0009】Zは水素原子、M_{1/m}または-(QO) n Rであり、ZがM、、の場合のm価のカチオンとして は、1価カチオン、例えばアルカリ金属カチオン(ナト リウム、カリウムおよびリチウムカチオンなど)、アン モニウムカチオンおよび有機アミンカチオン (炭素数1 ~6の低級アルキルアミンカチオン、炭素数7~18の 高級アルキルアミンカチオン、炭素数2~8のアルカノ 20 ールアミンカチオンおよび炭素数1~12のテトラアル キル4級アンモニウムカチオンなど);2価カチオン、 例えばアルカリ土類金属カチオン(カルシウム、マグネ シウムカチオンなど)が挙げられ、1価カチオンと2価 カチオンの混合物でもよい。これらのうち好ましいもの は、1価カチオンであり、さらに好ましくはアルカリ金 属カチオン、特に好ましくはナトリウムおよびカリウム カチオンである。Zが-(QO)nRの場合のR、Qお よびnは前述のR、Qおよびnと同一であっても異なっ ていてもよい。 Zのうち好ましくは- (QO) n Rであ 30 る。

【0010】X' および X' は一方が水素原子であ り、一方が-SO, M_{1/2} であり、M_{1/2}は前述のm価の カチオンを示し、複数のM_{1/m} は同一でも異なっていて

【0011】一般式(1)で示される化合物の具体例と しては、ジー2-エチルヘキシルスルホコハク酸エステ ルナトリウム塩 [Z=-(QO)nR、R=2-エチル ヘキシル基、n = 0、 $M_{1/a} = \tau$ トリウム]、モノドデ シルスルホコハク酸エステルジナトリウム塩、 [Z = M 40 $_{1/n}$ 、R=ドデシル基、n=0、 $M_{1/n}$ =ナトリウ ム]、モノポリ(n=2)オキシエチレンドデシルエー テルスルホコハク酸エステルジナトリウム塩[Z=M 1/a 、R = F デシル基、<math>n = 2 、Q = エチレン、 $M_{1/a}$ =ナトリウム]、ジポリ(n=5)オキシエチレンノニ ルフェニルエーテルスルホコハク酸エステルカリウム塩 [Z = - (QO) nR、R = ノニルフェニル基、n = 5、Q=エチレン、M_{1/a}=ナトリウム] などが挙げら れる。(A)のうち、好ましくは、塗工適性の観点か ら、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸エステルナ 50 ルキレン基を構成するアルキレン基としては、前述のQ

【0012】(A)は、公知の方法で製造することがで きる。一般式(1)においてZが水素原子または/およ びM_{1/}の場合は、例えば、アルコールもしくはポリオ キシアルキレンアルキルエーテルと無水マレイン酸とを 無触媒で非水系で40~150℃で反応させ、ハーフエ ステルを製造し、さらに、亜硫酸塩を40~100℃で 反応させることで得られる。また、一般式(1)におい てZが-(QO)nRの場合は、上述のハーフエステル ど)の存在下でアルコールまたはアルキルポリオキシア ルキレンエーテルを80~150℃で脱水しながら反応 させてジェステル化物を製造し、得られたジェステル化 物に重亜硫酸塩を60~140℃で2~15時間反応さ せることにより得られる。

【0013】ノニオン性界面活性剤(B)としてはポリ オキシアルキレングリコール型ノニオン性界面活性剤 (b1) および多価アルコール型非イオン界面活性剤 (b2) などが挙げられる。

【0014】(b1)としては、(b11)ポリオキシ アルキレンアルキルエーテル、(b12)ポリオキシア ルキレン高級脂肪酸エステル、(bl3)ポリオキシア ルキレンアルキルフェニルエーテル、(b14) ポリオ キシアルキレン多価アルコール高級脂肪酸エステル、

(b15) ポリオキシアルキレン多価アルコールアルキ ルエーテル、(b16)ポリオキシアルキレンアルキル アミノエーテル、(b17)ポリオキシアルキレンアル キルアルカノールアミドおよび(b18)ポリプロピレ ングリコールエチレンオキサイド付加物などが挙げられ

【0015】(b2)としては、(b21)多価アルコ ール脂肪酸エステル、(b22)多価アルコールアルキ ルエーテルおよび(b23)脂肪酸アルカノールアミド が挙げられ、その他のノニオン性界面活性剤として(b 31) アミンオキサイドなどが挙げられる。

【0016】(b1)の製造方法は、①高級アルコー ル、高級脂肪酸、アルキルフェノールもしくはアルキル アミン等に直接アルキレンオキシドを付加させるか、グ リコール類にアルキレンオキシドを付加させて得られる ボリオキシアルキレングリコール類に高級脂肪酸などを 反応させる方法 [(bll)、(bl2)、(bl3) または(b16)の製造]、②多価アルコールに高級脂 肪酸もしくはアルコール誘導体(エポキシド、ハロゲン 化物など)を反応して得られたエステル化物もしくはエ ーテル化物にアルキレンオキシドを付加させる方法

[(b14) または(b15)の製造]、3高級脂肪酸 アミドにアルキレンオキシドを付加させる方法[(b1 7)の製造]などが挙げられる。

【0017】本発明における(b1)中のポリオキシア

と同様のアルキレン基が挙げられ、顕色剤組成物を含有 する感圧記録シートの印刷適性の観点から、好ましくは エチレン基である。また、(B)を構成するポリオキシ アルキレン基の重量平均分子量(GPCによる測定) は、印刷適性の観点から、好ましくは88~2000で あり、さらに好ましくは100~1,300、特に好ま しくは130~800である。ポリオキシアルキレン基 中のオキシエチレン基と他のオキシアルキレン基との割 合(重量比)は100:0~60:40、とくに10 0:0~70:30が好ましい。

【0018】(b11)に用いられる高級アルコールと しては、炭素数8~18の脂肪族アルコール(直鎖また は分岐状、飽和または不飽和、一級または二級アルコー ルのいずれでもよい)が挙げられる。炭素数は一定のも のあるいは混合品のいずれでも良い。

【0019】脂肪族飽和一級アルコールとしては、オク チルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコー ル、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ス テアリルアルコール、チーグラー触媒を用いて合成され たアルコール (例えば、ALFOL 1214:CON 20 DEA社製)、オキソ法で合成されたアルコール(たと えばドバノール23,25,45:三菱化学製、トリデ カノール:協和発酵製、オキソコール1213,121 5, 1415:日産化学製、ダイヤドール115-L, 115H. 135:三菱化学製)が挙げられる。脂肪族 不飽和一級アルコールとしては、オレイルアルコールが 挙げられる。

【0020】脂肪族二級アルコールとしてはn-パラフ ィンを酸化法により得られるものが挙げられ、油化学第 21巻第5号第233~242頁(1972)に記載さ れているものが挙げられる。

【0021】また、前記(b12)、(b14)、(b 21) および(b23)を構成する高級脂肪酸は、炭素 数5~36(好ましくは、炭素数8~24、さらに好ま しくは炭素数10~18)の飽和および不飽和高級脂肪 酸が用いられ、例えば、パーム油、牛脂、ナタネ油、米 ぬか油、魚油などのの天然油脂由来のものが挙げられ る。これらは通常、炭素数8~24の飽和脂肪酸または 炭素数18の不飽和脂肪酸の混合物、それらを分離(例 えばメチルエステル化して精密分留した後、加水分解す ることにより得ることができる)した単体の高級脂肪酸 である。例えば、パーム油由来の高級脂肪酸として、カ プリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パ ルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸の 混合物;それらを精密分留して得られるカプリル酸、カ プリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、 ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等の単体の高級 脂肪酸が挙げられる。また、高級脂肪酸としては、アル デヒドまたはアルコールの酸化、酸触媒によるオレフィ ンと一酸化炭素の反応、パラフィンの空気酸化などによ 50 イドランダム付加物、ソルビタンモノラウレートエチレ

って得られる炭素数5~36の合成系の高級脂肪酸も使 用できる。例えば、アルコールを酸化して得られる2-エチルブタン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルヘ キサン酸、イソステアリン酸;オレフィンと一酸化炭素 を酸触媒の存在下で反応させて得られるネオペンタン 酸、ネオヘプタン酸、ネオデカン酸、ネオトリデカン 酸:パラフィンの空気酸化で得られるノナン酸、エイコ サン酸、テトラコサン酸などが挙げられる。高級脂肪酸 のうちとりわけ好ましくは、ラウリン酸、オレイン酸お 10 よびステアリン酸である。

[0022] (b14)、(b15)、(b21)およ び(b22)に用いられる多価アルコールとしては、例 えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリ セリン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルアルコ ール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトー ル、ソルビタン、ソルビトール、ショ糖およびブドウ糖 などが挙げられる。

【0023】(b13)を構成するアルキルフェニル基 としては、炭素数8~12のアルキル基を有するモノま たはジアルキルフェニル基が挙げられる。

【0024】(b16)を構成するアルキルアミノ基と しては、炭素数8~24の飽和または不飽和アルキル基 を有するモノまたはジアルキルアミノ基が挙げられる。 【0025】(b23)を構成するアルキルアルカノー ルアミド基は、アルカノールアミンと高級脂肪酸の脱水 反応によって得られる基である。アルカノールアミンと しては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、 モノイソプロパノールアミンなどが挙げられる。

【0026】(b11)の具体例としては、オクチルア 30 ルコールエチレンオキサイド付加物、ラウリルアルコー ルエチレンオキサイド付加物、ステアリルアルコールエ チレンオキサイド付加物、オレイルアルコールエチレン オキサイド付加物、ラウリルアルコールエチレンオキサ イドプロピレンオキサイドブロック付加物などが挙げら

(b12)の具体例としては、ステアリン酸エチレンオ キサイド付加物、ラウリン酸エチレンオキサイド付加物 などのモノエステル、およびポリエチレングリコールの ラウリン酸ジェステル、ポリエチレングリコールのオレ イン酸ジェステル、ポリエチレングリコールのステアリ ン酸ジェステルなどのジェステルが挙げられる。

(b13) の具体例としては、ノニルフェノールエチレ ンオキサイド付加物、ノニルフェノールエチレンオキサ イドプロピレンオキサイドブロック付加物、オクチルフ ェノールエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA エチレンオキサイド付加物、ジノニルフェノールエチレ ンオキサイド付加物などが挙げられる。

(b14)の具体例としては、トリメチロールプロパン モノステアレートエチレンオキサイドプロピレンオキサ ンオキサイド付加物、ソルビタンモノステアレートエチレンオキサイド付加物、ソルビタンジステアレートエチレンオキサイド付加物、ソルビタンジラウレートエチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物などが挙げられる。

(b15)の具体例としては、メチルグルコシドエチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物、ラウリルグリコシドエチレンオキサイド付加物、ステアリルグリコシドエチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物などが挙げられる。

(b16)の具体例としては、ラウリルアミンエチレンオキサイド付加物、ステアリルアミンエチレンオキサイド付加物などが挙げられる。

(b17)の具体例としては、ヒドロキシエチルラウリン酸アミドのエチレンオキサイド付加物、ヒドロキシプロピルオレイン酸アミドのエチレンオキサイド付加物、ジヒドロキシエチルラウリン酸アミドのエチレンオキサイド付加物などが挙げられる。

(b18)の具体例としては、ポリプロピレングリコール(重量平均分子量1000)のエチレンオキサイド(20モル)付加物などが挙げられる。

【0027】(b21)の具体例としては、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールモノオレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジラウレート、ソルビタンジオレート、ショ糖モノステアレートなどが挙げられる。(b22)の具体例としては、ペンタエリスリトールモノラウリルエーテル、ソルビタンモノステアリルエーテル、メチルグリコシド、ラウリルグリコシドなどが挙げられる。

(b23)の具体例としては、1:2モル型脂肪酸ジエタノールアミド (ナイノール型洗剤) および1:1モル型ラウリン酸ジエタノールアミドなどが挙げられる。

(b31)の具体例としては、ラウリルジメチルアミン オキサイドなどが挙げられる。

【0028】(B)のHLB(グリフィンのHLB)は通常 $5\sim18$ 、好ましくは $6\sim15$ である。

[0029] (B) のうち、好ましくは(b1) であり、さらに好ましくは(b11) および(b12) である。(b12) は、モノエステルでもジエステルでも、モノエステルとジエステルの混合物でもよいが、好ましくはジエステルである。混合物の場合、モノエステルとジエステルの合計重量に対するジエステルの含量は、好ましくは $50\sim95\%$ 、さらに好ましくは $60\sim99\%$ である。

【0030】本発明における(A)/(B)の重量比(%)は、感圧記録用シートの印刷適性(特にサイズ性)の観点から、好ましくは95~10/5~90であり、さらに好ましくは90~10/10~90、特に好ましくは85~25/15~75である。(A)が10 50

重量%より多い場合は、感圧記録用シートの発色性がより発現する傾向となり、(B)が5重量%より多い場合は、サイズ性がより向上する傾向となる。

【0031】本発明における顕色剤(C)としては、公知の顕色剤が挙げられ、粘土系無機固体酸、フェノール樹脂および芳香族カルボン酸誘導体などが例示される。 【0032】粘土系無機固体酸としては、酸性白土、活性白土、アタバルジャイト、ゼオライト、ベントナイト、クレーなどの粘土鉱物が挙げられる。これらのうちりましくは、活性白土およびクレーである。

【0033】フェノール樹脂としては、フェノール誘導 体のホルムアルデヒドによる縮合物(核体数2~20) およびその多価金属塩などが挙げられる。これらを構成 するフェノール誘導体としては、炭素数4~24の鎖状 アルキル基を有するフェノール(p-tert-ブチルフェノ ール、p-tert-アミルフェノール、p-tert-オクチルフェ ノール、p-ノニルフェノール、p-ドデシルフェノールな ど)、炭素数6~18のシクロアルキルまたは置換シク ロアルキル基を有するフェノール(p-シクロヘキシルフ 20 ェノール、p-オクチルシクロヘキシルフェノールな ど)、ハロゲン化フェノール (p-クロロフェノール、p-プロモフェノールなど)、アリールフェノール(p-フェ ニルフェノール、o-フェニルフェノールなど)、アラル キルフェノール (4-α-メチルベンジルフェノール、4- $\alpha \cdot \alpha - \mathcal{O}$ \mathcal{O} \mathcal{O} ールなどが挙げられる。また、これらのホルムアルデヒ ド縮合物の多価金属塩を構成する多価金属としては、2 価金属(亜鉛、カルシウム、マグネシウム、バリウム、 銅、コバルト、ニッケルなど)、3価金属(アルミニウ ムなど)、4価金属(錫、チタンなど)などが挙げら れ、好ましくは亜鉛、錫、アルミニウムであり、さらに に好ましくは亜鉛である。フェノール樹脂のうち好まし くは、アルキルフェノールもしくはアラルキルフェノー ルとフェノールとをホルムアルデヒドと縮合させて得ら れた共縮合体および、それらを多価金属塩としたもので ある。

[0034] 芳香族カルボン酸誘導体としては、分子量 $150\sim400$ の低分子サリチル酸誘導体 [3-7 ェニルー-5-tert-ブチルサリチル酸、3-ベンジル-5-フェニルーサリチル酸、3,5-ジフェニルサリチル酸、3,3-ジメチル-5,5-メチレンジサリチル酸、3-メチル-5-フェニルサリチル酸、3-メチル-5-グンジルサリチル酸、3-メチル-5-(β -(α - α - α -ジメチル) ゼニル〉 サリチル酸、 α -(α - α - α -ジメチルベンジル) ナリチル酸、 α -シェネチル) サリチル酸、 α -シェネチル) サリチル酸、 α -シェネチル) サリチル酸、 α -シェネチル) サリチル酸、 α -ジメチルベンジル) サリチル酸、 α -ジメチルベンジル) サリチル酸、 α -ジメチルベンジル) フェニル α -ジメチルベ

ンジル) サリチル酸、3-フェニル-5-(α,α-ジメチル ベンジル) サリチル酸、3-メチル-5-{(4'-エトキシ カルボニル)フェニル}サリチル酸、3-メチル-5-(5' -メチルナフチル) サリチル酸、3-(2'-ヒドロキシ-1-ナフチルメチル) --5-フェニルサリチル酸など];サリ チル酸樹脂[サリチル酸と、他の芳香族化合物、例えば アルキルベンゼン類、アルキルナフタレン類、アルキル フェノール類、アリールフェノール類などとを共縮合さ せて得られる樹脂およびそれらの多価金属塩など(特開 昭62-195040号公報、特開昭63-170080号公報に記載のも 10 のも含む)];安息香酸誘導体[2-クロロ-3-フェニル-5-イソプロピル安息香酸、2-ニトロ-3-(2'-ニトロ-3-カルボキシフェニル) -5-フェニル安息香酸、2-ニトロ-3-(3'-カルボキシベンジル)-5-メチル安息香酸、3,5 -ジ(4'-アミノフェニル)-2-アミノ安息香酸、2-二ト ロ-3-メチル-5-(4'-メチルベンゾイル)安息香酸な ど];ナフトエ酸誘導体[2-ヒドロキシ-1-ベンジル-3-ナフトエ酸、3.3′-ジカルボキシ-2.2′-ジヒドロキシ-1,1' -ジナフチルメタン、1-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、1-クロロ-4′-ヒドロキシ-ジナフチルケ 20 トン-3'-カルボン酸、1,4-ジ(ジメチルアミノ)-3-フ ェニル-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-5-(4'-tert-ブ チルフェニル) -1-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-5-シクロ ヘキシル-2-ナフトエ酸および3-ヒドロキシ-4(2'-ヒ ドロキシ-3′-カルボキシフェニル)-2-ナフトエ酸な ど〕などが挙げられる。

【0035】(C)のうち好ましいものは低分子サリチル酸誘導体であり、さらに好ましくは、3-シクロヘキシル-5-(α , α -ジメチルベンゼン)サリチル酸、3-フェニル-5-(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3-(4'-(α , α -ジメチルベンジル)フェニル}-5-(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ(α -メチルベンジル)サリチル酸、3-(α -メチルベンジル)サリチル酸、3-(α -ジメチルベンジル)サリチル酸なよび3,5-ジ(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸むよび3,5-ジ(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸である。

【0036】本発明における(A)および(B)の合計重量は、(C)の重量に基づいて、好ましくは0.005~20%であり、さらに好ましくは0.01~10%である。0.005%以上の場合は発色性がさらに良好になる傾向になり、20%以下の場合は、感圧記録用シートの印刷適性(特にサイズ性)が低下しにくい傾向になる。

【0037】本発明の顕色剤組成物は、必要により、本発明の効果を妨げない量の本発明の(A)以外のアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤および両性界面活性剤から選ばれる1種以上の界面活性剤を使用することができる。また、本発明以外のこれらの界面活性剤を用いる場合、本発明の(A)および(B)の合計重量に対して、(A)以外のアニオン性界面活性剤は好ましくは60%以下、さらに好ましくは40%以下であり、か50

つ(A)と(B)の重量比が上記範囲内であることが好ましい。カチオン性界面活性剤は、好ましくは5%以下であり、さらに好ましくは3%以下である。両性界面活性剤は、好ましくは50%以下であり、さらに好ましくは30%以下である。

【0038】具体的には、本発明の(A)以外のその他のアニオン性界面活性剤としては、炭素数8~24の炭化水素基を有するエーテルカルボン酸またはその塩[(ポリ)オキシエチレン(重合度=1~100)ラウリルエーテル酢酸ナトリウム等]、炭素数8~24の炭化水素基を有する硫酸エステルもしくはエーテル硫酸エステルまたはそれらの塩[ラウリル硫酸ナトリウム、(ポリ)オキシエチレン(重合度=1~100)ラウリル硫酸ナトリウム、(ポリ)オキシエチレン(重合度=1~100)ラウリル硫酸トリエタノールアミン、(ボリ)オキシエチレン(重合度=1~100)ヤシ油脂肪

酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウムなど]、炭素数8~24の炭化水素基を有するスルホン酸塩[ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等]、炭素数8~24の炭化水素基を有するリン酸エステルもしくはエーテルリン酸エステルまたはそれらの塩[ラウリルリン酸ナトリウム、(ポリ)オキシエチレン(重合度=1~100)ラウリルエーテルリン酸ナトリウム等]、炭素数8~24の炭化水素基を有する脂肪酸塩[ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸トリエタノールアミン等]および炭素数8~24の炭化水素基を有するアシル化アミノ酸塩[ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸サルコシントリウム、ヤシ油脂肪酸アシルーLーグルタミン酸トリエタノールアミン、Nーヤシ油脂肪酸アシルーLーグルタミン酸ナトリウム、ラウロイルメチルーβー

【0039】カチオン性界面活性剤としては、第4級ア ンモニウム塩型 [塩化ステアリルトリメチルアンモニウ ム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ジステ アリルジメチルアンモニウム、エチル硫酸ラノリン脂肪 酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウム等〕、ア ミン塩型[ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド乳 酸塩、ジラウリルアミン塩酸塩、オレイルアミン乳酸塩 等] 等が挙げられる。両性界面活性剤としては、ベタイ ン型両性界面活性剤[ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメ チルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸 ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリル ヒドロキシスルホベタイン、ラウロイルアミドエチルヒ ドロキシエチルカルボキシメチルベタインヒドロキシブ ロビルリン酸ナトリウム等]、アミノ酸型両性界面活性 剤 [β-ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム等]が 挙げられる。

アラニンナトリウム等]等が挙げられる。

【0040】また、本発明の顕色剤組成物は、必要によ

20

り従来から公知の結合剤、顔料、充填剤、分散剤、消泡 剤、増粘剤などの助剤を配合することもできる。

【0041】結合剤としては、デンプンおよびその誘導体(MW:20,000~400,000)、カルボキシメチルセルロース(MW:500,000~1,500,000)などのセルロース誘導体;ポリアクリル酸ソーダ(MW:3,000~500,000)などのカルボキシル基含有(共)重合体;ポリビニルアルコール(MW:20,000~100,000)などの水溶性高分子;スチレン/ブタジェン共重合体(MW:100,000~1,000,000)などのゴムラテックスなどが挙げられる。結合剤の添加量は、顕色剤組成物の重量に基づいて、通常200%以下、好ましくは100%以下、さらに好ましくは50%以下である。

【0042】顔料としては、無機顔料(酸化チタン、酸化亜鉛、カオリン、シリカ、クレー、水酸化アルミニウム、硫酸バリウムタルク、炭酸カルシウムなど)、有機系樹脂微粉体(尿素 – ホルマリン樹脂、ポリスチレンなど)が挙げられる。顔料の添加量は本発明の顕色剤組成物の重量に基づいて、通常1500%以下である。

[0043] 分散剤としては、水溶性高分子電解質[ボリ(メタ) アクリル酸塩(MW:3,000~500,000)、ポリスチレンスルホン酸塩(MW:3,000~300,000)、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物(400~4,000)など、およびポリリン酸塩(MW:200~2,000)などが挙げられる。分散剤の添加量は、本発明の顕色剤組成物の重量に基づいて、通常15%以下、好ましくは10%以下である。

[0044]消泡剤としては、炭素数 $1\sim36$ のアルコール類、油脂類(油脂および界面活性剤)、鉱物油類、ポリエーテル類およびシリコーン類などが挙げられる。消泡剤の添加量は、本発明の顕色剤組成物の重量に基づいて通常1%以下、好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.1%以下である。

【0045】増粘剤としては、ポリエチレンオキサイド ($MW:100,000\sim6,000,000$)、ポリアクリルアミド ($MW:10,000\sim1,000,000$)、カルボキシメチルセルロース (塩) ($MW:500,000\sim1,500,000$)などが挙げられる。増粘剤の添加量は、本発明の顕色剤組成物の重量に基づいて、通常10%以下、好ましくは5%以下、さらに好ましくは1%以下である。

【0046】本発明の顕色剤組成物において、(A)、

(B) および(C) の合計重量は、上記の助剤を含めた 顕色剤組成物の合計重量に対して、通常 $5\sim80\%$ であり、好ましくは $7\sim50\%$ である。

[0047] 本発明の顕色剤組成物は、感圧記録紙用シートに使用される塗工液にする場合、通常は、塗布し易いように水性液の状態にされる。水性液としては、水ま

12

たは水と水溶性有機溶媒との混合溶媒中に溶解または分散した状態のものが挙げられるが、好ましくは水のみによる水性液である。水溶性有機溶媒としては、アルコール(メタノール、エタノール、n もよびiープロパノール、n、i、secおよびtーブタノールなど)、低級カルボン酸エステル(酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸nープロピル、酢酸iープロピルなど)、グリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブラードロソルブ、ブチルセロソルブなど)、エーテル(テトラヒドロフラン、ジオキサンなど)およびケトン(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)などが挙げられる。水と水溶性有機溶媒の混合溶媒が使用される場合は、混合溶媒の合計重量に対する水溶性有機溶媒の割合は通常1~30重量%である。

[0048] 本発明における顕色剤組成物の塗工液を製造する方法は、特に限定されないが、例えば、①;

(C) および必要により前述の助剤を混合し、水性溶媒中でボールミル、アトライターまたはサンドグラインダーなどの粉砕機によって、平均粒径2μm以下の微粒子に粉砕、分散し、その後、さらに(A)および(B)、並びに必要により、その他の前述の助剤を添加・混合する方法、②;(C)並びに(A)および/または

(B)、さらに必要により前述の助剤を混合し、水性溶

媒中でボールミル、アトライターまたはサンドグライン

ダーなどの粉砕機によって、平均粒径2μm以下の微粒子に粉砕、分散し、その後、さらに必要により、その他の前述の助剤を添加・混合する方法、②;(C)および必要により前述の助剤を、これらが溶解する有機溶媒(例えば、トルエン、キシレン、エチレンジクロライドおよび前述の水溶性有機溶媒など)に溶解し、該有機溶媒溶液を、前述の分散剤および/または増粘剤の水溶液に添加し、ホモミキサー、高圧ホモジナイザーなどで強制撹拌し、平均粒径0.1~2μm程度まで微粒子化した後、必要により有機溶剤を留去し、その後、(A)および(B)、並びに必要によりその他の前述の助剤を添加・混合する方法[この場合、(A)、(B)およびそ

(C)並びに(A)および/または(B)、さらに必要 40 により前述の助剤を混合し、これらが溶解する有機溶媒 (例えば、トルエン、キシレン、エチレンジクロライド および前述の水溶性有機溶媒など)に溶解し、該有機溶 媒溶液を、前述の分散剤および/または増粘剤の水溶液 に添加し、ホモミキサー、高圧ホモジナイザーなどで強制撹拌し、平均粒径0.1~2μm程度まで微粒子化した後、必要により有機溶剤を留去し、その後、必要によりその他の前述の助剤を添加する方法などが挙げられる。これらのうち水性液の分散安定性の観点から③の方法が好ましい。

の他の助剤の添加の順序はいずれでもよい]、②:

0 【0049】本発明の感圧記録用シートは、上記顕色剤

組成物の水性液からなる塗工液をシート状の支持体の上 に塗布し、乾燥することによって得ることができる。

13

【0050】上記支持体としては、紙(上用紙など)、 合成紙、セロファン、合成樹脂フィルム(ポリエステル、ナイロン、エチレン-酢ピフィルム、ポリエチレン およびポリプロピレンなど)などが挙げられ、実用性の 観点から、好ましいものは紙である。

【0051】上記塗工液によるシート上への塗布層の形成方法については特に限定されるものではなく、従来からの公知の技術が適用できる。例えばエアーナイフコーター、ブレードコーター、ロールコーター、カーテンフローコーターなどにより、支持体に塗工液を塗布し、通常80~120℃で乾燥することによって塗布層が形成される。また支持体上への塗布量は特に限定されるものではないが、通常0.5~20g/m²、好ましくは2~10g/m²である。

【0052】本発明の顕色剤組成物からなる塗工液は、自由落下垂直カーテンを形成し、該自由落下垂直カーテンを横切るように連続走行するウエブに塗工することができる。塗工液は、0.2~0.6 mmのスリットから重力によってウエブ上に均一に流出し、自由落下垂直カーテンが形成される。との自由落下垂直カーテンは、連続走行しているウエブと衝突し、ウエブに均一に塗布される。ウエブの走行速度は通常350~2000m/分、自由落下垂直カーテンの液流量は通常1~3g/秒/cmが適当である。本発明の顕色剤組成物からなる塗工液は、通常、感圧紙の下用紙または中用紙に使用される。

【0053】本発明の感圧記録用シートは、上記の紙などの支持体に本発明の顕色剤組成物からなる塗工液を塗 30布して乾燥したものであり、通常、塗布量(乾燥状態)は特に限定されるものではないが、通常0.5~20g/m²、好ましくは2~10g/m²である。

【0054】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部および%はそれぞれ重量部および重量%を示す。また実施例中の試験法を下記に示す。

【0055】(試験法)

(1) 塗工液の表面張力

塗工液を25℃に温調し、FACE自動表面張力計CB VA-A3型(協和界面科学株式会社製)で測定した。 表面張力の値が小さいほど表面張力低下能が大きく、塗 工性に優れるととを示す。

(2) 塗工紙の接触角

絶乾重量50g/m²の上質紙の表面に、塗工液を乾燥 A-3;モノー 固形分5g/m²になるようにコーティングロッドで塗 リウム塩 布後、表面温度100℃のドラムドライヤー(ジャボー B-2;ボリオ (株)製、AUTODRYER TYPE L)で30秒間乾燥し、塗工紙 ン酸エステルを作成し、塗工面と水の接触角をFACE自動接触角計 B-3;ボリオ CA-Z型(協和界面科学株式会社製)で測定した。接 50 イン酸エステル

触角の値が大きいほどサイズ性に優れることを示す。

(3) 感圧記録用紙の発色性試験(初期発色濃度および 飽和発色濃度)

14

クリスタルバイオレットラクトンを発色染料とする市販の青発色上用紙と、塗工液を塗布した感圧記録用紙(下用紙)との両塗布面を対向させて重ね合わせ、ロールカレンダーを通した後、15秒後(初期発色濃度)および1時間後の発色濃度を、マクベス濃度計(型式; RD-914)で、20℃、65%RHの恒温恒湿内で測定した。1時間後の発色濃度は、24時間後もほとんど変わらないので飽和発色濃度とした。数値の大きい程、発色濃度

[0056]

【実施例】実施例1

が高いことを示す。

水100部に、分散剤としてポリビニルアルコール [「クラレポバール205」(重合度500:(株)ク ラレ製]4部を溶解した。この水溶液を回転数10,0 00rpmのホモミキサー (特殊機化製) で撹拌しなが ら、3、5-ジ(α-メチルベンジル) サリチル酸亜鉛 塩(C-1)のトルエン溶液(不揮発分65%)を10 0部加え、平均粒子径0.5μmのトルエン溶液分散物 を得た。この分散物を70~80℃で減圧で加熱しなが ら、トルエンを留去した後、(C-1)の水性液138 部(不揮発分:50%)を得た。水50部、軽質炭酸カ ルシウム22部、分散剤としてポリアクリル酸ナトリウ ム水溶液 (MW=9,000、不揮発分43%)0.2 3部を仕込み、ホモミキサーで撹拌混合(2,000r pm) し、上記(C-1) の水性液7.0部、結合剤と してポリビニルアルコール (「クラレポバールPVA1 17」、重合度1700)の水溶液(不揮発分10%) 20部およびSBRラテックス(「SN-307」、住 友ノーガタック(株)製、不揮発分50%) 2. 0部を添 加・混合した。さらに、ジー2-エチルヘキシルスルホ コハク酸エステルナトリウム塩(A-1)0.09部お よびポリオキシエチレン (MW=600) ジオレイン酸 エステル(B-1)0.03部を添加・混合し、塗工液 (不揮発分:28.1%)を作製した。

【0057】実施例2~6および比較例1~4

(A)、(B) および(C) として下記の化合物を使用し、これらの配合割合を表1のように代えた以外は実施例1と同じ方法で不揮発分28.1%の塗工液を得た。評価結果を表2に示す。

【0058】A-2; ジードデシルスルホコハク酸エス テルナトリウム塩

A-3;モノードデシルスルホコハク酸エステルジナト リウム塩

B-2;ポリオキシエチレン(MW=400)ジラウリン酸エステル

B-3; ポリオキシエチレン (MW=400) モノオレイン酸エステル

16

10

20

30

15

B-4;ポリオキシエチレン(M \mathbb{W} =220)モノオレイルエーテル

C-2; p-tert-ブチルフェノールとフェノール (モル比=1:1) とのホルマリン縮合物の亜鉛塩 【0059】

【表1】

• • •	[20]					
		(A) 部	(B) 部	(C)部		
実施例	1	(A-1)0.09	(B-1)0.03	(C-1)3.30		
	2	(A-1)0.06	(B-1)0.06	(C-1)3.30		
	3	(A-1)0.03	(B-1)0.09	(C-1)3.30		
	4	(A-1)0.10	(B-2)0.02	(C-1)4.00		
	5	(A-2)0.05	(B-3)0.02	(C-1)4.00		
	6	(A-3)0.07	(B-3)0.03	(C-2)4.00		
	7	(A-1)0.09	(B-4)0.03	(C-1)3.30		
比較例	1	なし	なし	(C-1)3.30		
	2	なし	(B-1)0.12	(C-1)3.30		
	3	(A-1)0.40	なし	(C-1)3.30		
	4	(A-1)0.01	(B-1)0.15	(C-1)4.00		

【0060】 【表2】

		塗工液の 表面張力 (mN/m)	塗工紙 の 接触角 (度)	発色性語 初期発 色濃度	機結果 飽和発 色濃度
実施例	· 1	27.1	46	0.50	0.80
	2	26.8	46	0.48	0.79
	3	27.0	44	0.49	0.80
	4	26.5	44	0.50	0.80
	5	26.6	48	0.48	0.79
	6	26.4	42	0.50	0.80
	7	26.7	44	0.50	0.80
比較例	1	45.0	57	0.44	0.70
	2	33.0	30	0.42	0.73
	3	26.5	26	0.42	0.74
	4	35.0	32	0.42	0.70

[0061]

【発明の効果】本発明の顕色剤組成物は、塗工液として 感圧記録用シートに用いられた場合、従来の顕色剤組成 物に比べ良好な塗工適性を有し、かつ得られた感圧記録 シートの印刷適性(特にサイズ性)および発色性に優れ ており、感圧記録シート用として極めて有用である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)